

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-020771

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

G03G 5/06

H05B 33/00

(21)Application number : 06-157079

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 08.07.1994

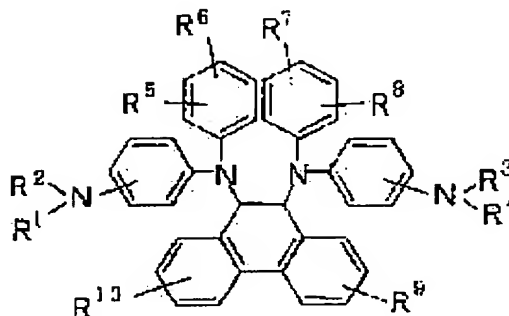
(72)Inventor : TAMANO MICHIKO
ONIKUBO SHIYUNICHI
KAMIMURA TOSHIFUMI
OGAWA TADASHI
ENOKIDA TOSHIO

(54) HOLE-TRANSPORTING MATERIAL AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a durable hole-transporting material excellent in hole-transporting properties, an element made of this material, an electroluminescent element made of this material and having a high luminance, a high luminous efficiency and high reliability realized by less deterioration in luminescence, and an electrophotographic photoreceptor having good electrophotographic properties such as photoreceptivity, hole-transporting properties, initial surface potential and dark decay.

CONSTITUTION: This material is represented by the formula [wherein R1 to R4 are each hydrogen, an alkyl, alkoxy or a carbocyclic aromatic group; R5 to R8 are each hydrogen, a halogen, an alkyl, alkoxy, cycloalkyl, a carbocyclic aromatic group or a heterocyclic group; and R9 and R10 are each hydrogen, a halogen, an alkyl or alkoxy].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3463358

[Date of registration]

22.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20771

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		
G 0 3 G 5/06	3 1 4	B		
H 0 5 B 33/00				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平6-157079

(22) 出願日 平成6年(1994)7月8日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 上村 敏文

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

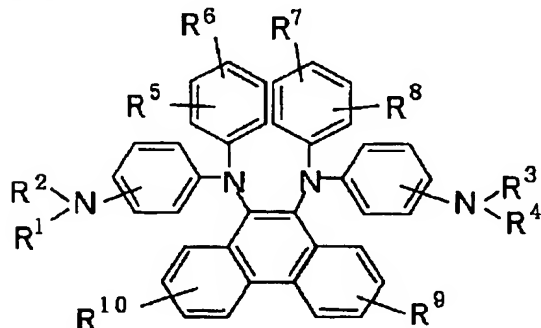
(54) 【発明の名称】 正孔輸送材料およびその用途

(57) 【要約】

【目的】 正孔輸送性の優れた正孔輸送材料を提供することであり、正孔輸送材料を使用する素子、高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子、感度、正孔輸送特性、初期表面電位、暗減衰率等の電子写真特性の良好な電子写真感光体を提供することを目的とする。

【構成】 一般式〔1〕からなる正孔輸送材料

【化1】

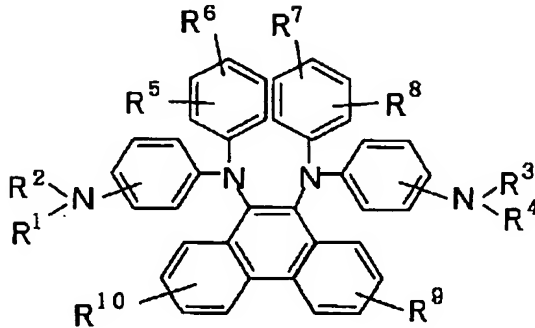


[式中、R¹~R⁴は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、炭素環式芳香族基を表し、R⁵~R⁸は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、炭素環式芳香族基、複素環基を表し、R⁹、R¹⁰は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表す。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式〔1〕で示される正孔輸送材料。一般式〔1〕

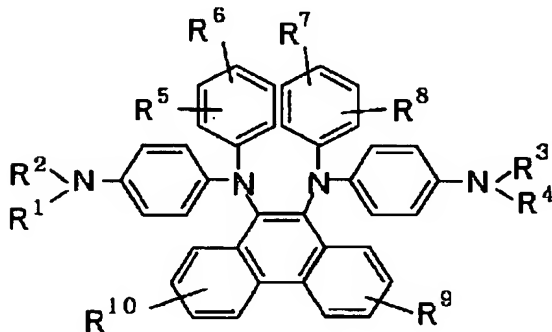
【化 1】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族基を表し、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基を表す。〕

【請求項 2】 一般式〔1〕が下記一般式〔2〕である請求項 1 記載の正孔輸送材料。一般式〔2〕

【化 2】



〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は上記と同じ意味を表す。〕

【請求項 3】 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項 1 または 2 記載の正孔輸送材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 導電性基板上に、電荷発生材料および正孔輸送材料を使用してなる電子写真感光体において、正孔輸送材料が請求項 1 または 2 記載の正孔輸送材料であることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフェナントレン構造を有する正孔輸送材料に関し、該フェナントレン化合物は、感光材料、有機光導電材料として使用でき、さらに具体的には、平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子あるいは電子写真感光体の正孔輸送材料として利用できる。

【0002】

【従来の技術】感光材料や正孔輸送材料として開発されている有機光導電材料は、低コスト、加工性が多様であり、無公害性などの多くの利点があり、多くの化合物が提案されている。例えば、オキサジアゾール誘導体（米国特許第 3, 189, 447 号）、オキサゾール誘導体（米国特許第 3, 257, 203 号）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第 3, 717, 462 号、特開昭 54-59, 143 号、米国特許第 4, 150, 978 号）、トリアールピラゾリン誘導体（米国特許第 3, 820, 989 号、特開昭 51-93, 224 号、特開昭 55-108, 667 号）、アリアルアミン誘導体（米国特許第 3, 180, 730 号、米国特許第 4, 232, 103 号、特開昭 55-144, 250 号、特開昭 56-119, 132 号、特開平 5-39248）、スチルベン誘導体（特開昭 58-190, 953 号、特開昭 59-195, 658 号）などの有機光導電性材料が開示されている。

【0003】正孔輸送材料を利用した技術の一つとしては、有機 EL 素子が挙げられる。有機物質を使用した EL 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に EL は発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0004】従来の有機 EL 素子は、無機 EL 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V 以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機 EL 素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51 巻、913 ページ、1987 年参照）。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7V の直流電圧で輝度は数 100 cd/m²、最大発光効率は 1.5 lm/W を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0005】しかしながら、現在までの有機 EL 素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未

だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の開発のために、優れた正孔輸送能力を有し、耐久性のある正孔輸送材料の開発が望まれている。

【0006】さらに、正孔輸送材料を利用した技術としては、電子写真感光体が挙げられる。電子写真方式は、カールソンにより発明された画像形成法の一つである。この方式は、コロナ放電により感光体を帯電した後、光像露光して感光体に静電潜像を得、該静電潜像にトナーを付着させて現像し、得られたトナー像を紙へ転写することからなる。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、暗所において適当な電位が保持されること、暗所における電荷の放電が少ないこと、光照射により速やかに電荷を放電することなどが挙げられる。従来までの電子写真感光体は、セレン、セレン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウムおよびテルルなどの無機光導電体が使用されてきた。これらの無機光導電体は、耐久性が高く、耐刷枚数が多いなどの利点を有しているが、製造コストが高く、加工性が劣り、毒性を有するなどの問題点が指摘されている。これらの欠点を克服するために有機感光体の開発が行われているが、従来までの有機光導電材料を正孔輸送材料として用いた電子写真感光体は、帯電性、感度および残留電位などの電子写真特性が、必ずしも満足されているものとは言えないのが現状であり、優れた電荷輸送能力を有し、耐久性のある正孔輸送材料の開発が望まれていた。

【0007】

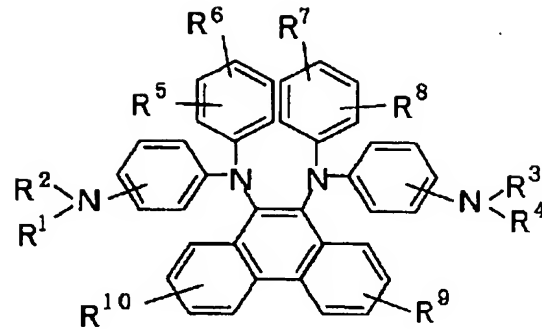
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた正孔輸送能力を有し、耐久性のある正孔輸送材料を提供することにある。さらに該正孔輸送材料を使用した繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子、電子写真感光体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される少なくとも一種の正孔輸送材料は、正孔輸送能力が大きく、素子の繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

【0009】即ち、本発明は、下記一般式〔1〕で示される正孔輸送材料である。一般式〔1〕

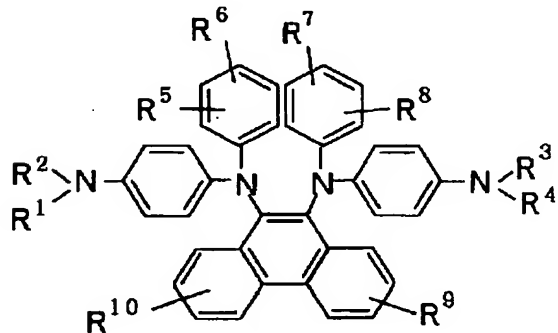
〔化3〕



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族基を表し、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 R^9, R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基を表す。〕

【0010】更に本発明は、上記一般式〔1〕が下記一般式〔2〕である正孔輸送材料である。一般式〔2〕

〔化4〕



〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は上記と同じ意味を表す。〕

【0011】更に本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記正孔輸送材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0012】更に本発明は、導電性基板上に、電荷発生材料および正孔輸送材料を使用してなる電子写真感光体において、上記正孔輸送材料を使用することを特徴とする電子写真感光体である。

【0013】一般式〔1〕中の $R^1 \sim R^4$ の具体的例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステア

リル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換の炭素環式芳香族基等がある。

【0014】一般式〔1〕中の $R^5 \sim R^8$ の具体例としては、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等の置換もしくは未置換のシクロヘキシル基、フェニル基、トリル基、クロロフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ジエチルアミノビフェニル基、ジフェニルアミノビフェニル基、ジトリルアミノビフェニル基、ターフェニル基、クエイターフェニル基等の置換もしくは未置換の炭素環式芳香族基、ピリジン基、ピラジン基、ピリミジン基、トリアジン基、キノキサリン基、ピロリジン基、ジオキササン基、ピペリジン基、モルホリン基等の置換もしくは未置換の複素環基がある。

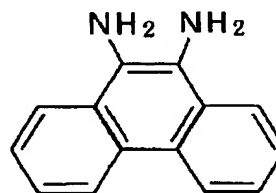
【0015】一般式〔1〕中の R^9 , R^{10} の具体例としては、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブト

キシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基があるが、上記置換基の具体例に限定されるものではない。

【0016】本発明において、一般式〔1〕で示される化合物は、例えば以下の方法により製造することができる。下記9, 10-フェナントラキノンもしくは下記9, 10-ジアミノフェナントレンに、相当するアミノ誘導体を反応させることにより、一般式〔1〕で示されるフェナントレン系化合物を製造できる。

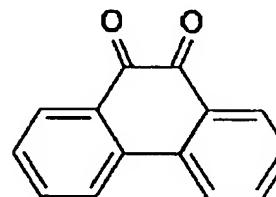
【0017】

【化5】



【0018】

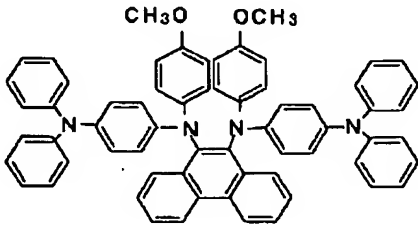
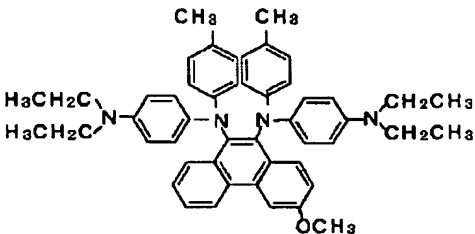
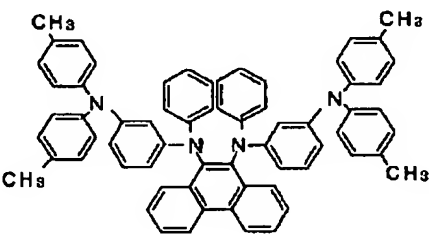
【化6】

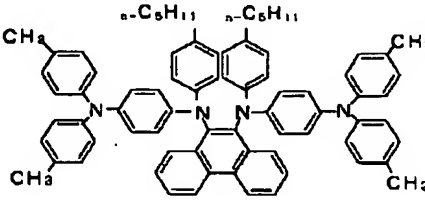
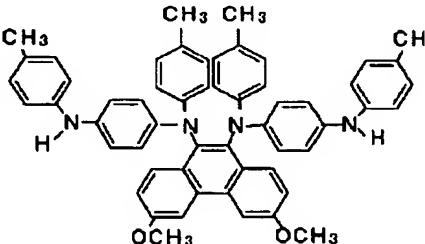
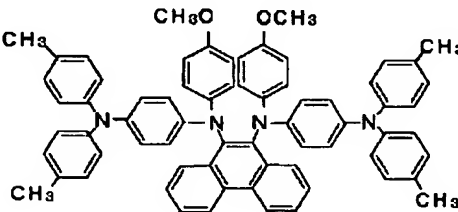


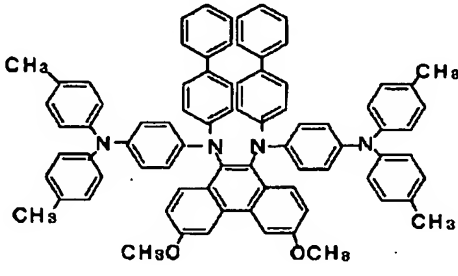
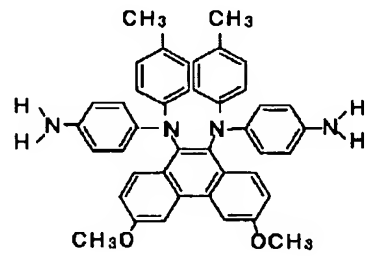
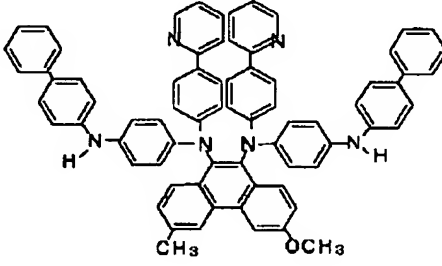
【0019】以下に、本発明の化合物の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

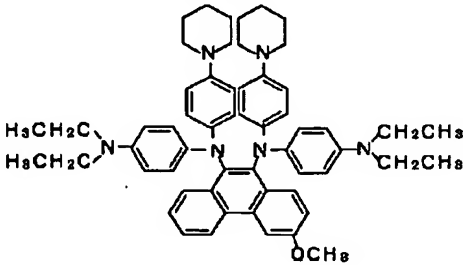
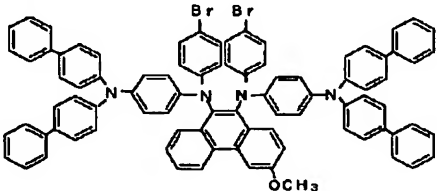
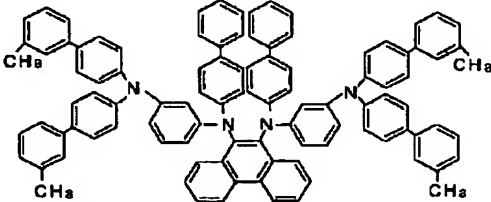
【0020】

【表1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	

化合物	化学構造
(4)	
(5)	
(6)	

化合物	化学構造
(7)	
(8)	
(9)	

化合物	化学構造
(10)	
(11)	
(12)	

【0024】本発明の正孔輸送材料は、単独で用いても混合して用いても良い。また、他の正孔もしくは電子輸送性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は正孔輸送性に優れているので、正孔輸送性材料として極めて有効に使用することができる。

【0025】まず、一般式〔1〕で示される化合物を有機EL素子の正孔輸送材料として用いる場合について説明する。図1～3に、本発明で使用される有機EL素子の模式図の一例を示した。図中、一般的に電極Aである2は陽極であり、電極Bである6は陰極である。また、(電極A／発光層／電子注入層／電極B)の層構成で積層した有機EL素子もあり、一般式〔1〕の化合物は、どの素子構成においても好適に使用することが出来る。一般式〔1〕の化合物は、大きなキャリア輸送能力をもっているため、正孔注入層3、発光層4、電子注入層5のいずれの層においても、キャリア輸送材料として使用

できる。

【0026】図1の発光層4には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。図2の構造は、発光層4と正孔注入層3を分離している。この構造により、正孔注入層3から発光層4への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光効率のためには、発光層に使用される発光物質自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子輸送輸送材料を添加して発光層を電子輸送性にすることが望ましい。

【0027】図3の構造は、正孔注入層3に加えて電子注入層5を有し、発光層4での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命

の低下を防ぐことができる。図2および図3の素子においても、必要があれば、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を組み合わせ使用することが出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0028】有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0029】有機EL素子では、効率良く発光させるために、2で示される電極Aまたは6で示される電極Bのうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板1も透明であることが望ましい。透明電極は、上記した導電性物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光を取り出す電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。

【0030】基板1は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0031】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が好適であるが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0032】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロフォルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させた液を使用して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカー

ボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0033】本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、電子注入層において、必要があれば、一般式〔1〕の化合物に加えて、公知の発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料を使用することもできる。

【0034】公知の発光物質または発光物質の補助材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0035】一般式〔1〕の正孔輸送材料と併せて使用できる正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0036】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定

されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0037】図1、2および3に示される有機EL素子において、本発明の一般式〔1〕の化合物は、いずれの層に使用することができ、一般式〔1〕の化合物の他に、発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。以上のように、本発明では有機EL素子に一般式〔1〕の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0038】次に、本発明の一般式〔1〕で示される化合物を電子写真感光体として用いる場合について説明する。本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、電子写真感光体の何れの層においても使用できるが、高い正孔輸送特性を有することから正孔輸送材料として使用することが望ましい。該化合物は正孔輸送物質として作用し、光を吸収することにより発生した電荷を極めて効率よく輸送でき、高速応答性に優れた感光体を得ることができる。また、該化合物は、耐オゾン性、光安定性に優れているので、耐久性に優れた感光体を得ることができる。

【0039】電子写真感光体は、導電性基板上に電荷発生材料と、必要があれば電荷輸送材料を結着樹脂に分散させてなる感光層を設けた単層型感光体、導電性基板上に下引き層、電荷発生層、正孔輸送層の順に積層した、もしくは導電性基板または下引き層上に正孔輸送層、電荷発生層の順に積層した積層型感光体等がある。ここで、下引き層は必要がなければ使用しなくても良い。上記感光体は、必要があれば活性ガスからの表面保護およびトナーによるフィルミング防止等の意味でオーバーコート層を設けることも出来る。

【0040】電荷発生材料としては、ビスアゾ、キナクリドン、インジゴ、ペリレン、ペリノン、多環キノン、スクアリリウム塩、アズレニウム塩、フタロシアニン、ナフトロシアニン等の有機化合物、もしくは、セレン、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン等の無機物質が挙げられる。

【0041】感光体の各層は蒸着もしくは分散塗工方式

により成膜することが出来る。分散塗工は、スピンコーター、アプリケーター、スプレーコーター、浸漬コーター、ローラーコーター、カーテンコーターおよびビードコーター等を用いて行い、乾燥は室温から200℃、10分から6時間の範囲で静止または送風条件下で行う。乾燥後の感光層の膜厚は単層型感光体の場合、5ミクロンから50ミクロン、積層型感光体の場合、電荷発生層は0.01から5ミクロン、好ましくは0.1から1ミクロンであり、正孔輸送層は5から50ミクロン、好ましくは10から20ミクロンが好適である。

【0042】単層型感光体の感光層、積層型感光体の電荷発生層もしくは正孔輸送層を形成する際に使用する樹脂は広範な絶縁性樹脂から選択出来る。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリシラン類などの有機光導電性ポリマーから選択出来る。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ、アクリル、ポリアミド、ウレタン、エポキシ、シリコン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、塩酢基共重合体、フェノールおよびメラミン樹脂等の絶縁性樹脂を挙げることが出来る。電荷発生層もしくは正孔輸送層を形成するために使用される樹脂は、電荷発生材料もしくは正孔輸送材料に対して、100重量%以下が好ましいがこの限りではない。樹脂は2種類以上組み合わせ使用しても良い。また、必要があれば樹脂を使用しなくてもよい。また、電荷発生層を蒸着、スパッタリング等の物理的成膜法により形成させることも出来る。蒸着、スパッタリング法では、好ましくは 10^{-5} Torr以下の真空雰囲気下で成膜することが望ましい。また、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中で成膜することも可能である。

【0043】電子写真感光体の各層を形成する際に使用する溶剤は、下引き層や他の感光層に影響を与えないものから選択することが好ましい。具体的には、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブ等のエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等が用いられるがこれらに限られるものではない。

【0044】正孔輸送層は正孔輸送材料のみ、もしくは正孔輸送材料を樹脂に溶解させた塗液を塗布することにより形成される。本感光体に使用される正孔輸送材料は、一般式〔1〕の化合物に加えて他の正孔輸送材料を組み合わせ使用することもできる。一般式〔1〕の化合物は、樹脂との相溶性が良く、結晶が析出しにくいので、感度、耐久性の向上のために有利である。

【0045】電子写真特性、画像特性等の向上のため

に、必要があれば基板と有機層の間に下引き層を設けることができ、下引き層としてはポリアミド類、カゼイン、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルブチラール等の樹脂類、酸化アルミニウム等の金属酸化物などが用いられる。本発明の材料は、複写機やプリンター用の電子写真感光体の正孔輸送材料としのみでなく、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても好適に使用できる。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

化合物(1)の合成方法

トルエン300部中に、9, 10-フェナントラキノ20部、p-ヨードアニリン7部、およびピリジン5部を入れ、5℃に冷却する。これにトルエン30部に溶解した四塩化チタン15部を加え、室温にて20時間攪拌した。その後、500部の水で希釈し、希水酸化ナトリウム水溶液で中和した。この後、酢酸エチルで抽出を行い、濃縮し、メタノールで再結晶した所、赤色の結晶15部を得た。この結晶10部にジフェニルアミン15部を炭酸カリウム／銅触媒を用いて、200℃／30時間加熱攪拌した。反応後、析出した沈澱をベンゼンで抽出し、濃縮、メタノールにより、再結晶を行った。黄色の粉末が5部得られた。この黄色の粉末5部をp-ヨードアニソール13部、炭酸カリウム、銅粉末と共に210℃にて20時間加熱攪拌することにより、褐色の固体を得た。クロロホルムにより抽出を行い、濃縮、析出した沈澱をカラムクロマトグラフィーにより、精製することにより、黄色の粉末を4部得た。分子量分析の結果、化合物(1)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

元素分析結果

C₆₄H₅₀N₄O₂として

計算値(%) : C : 84.77 H : 5.52

N : 6.18

実測値(%) : C : 84.59 H : 5.67

N : 6.02

【0047】第一に本発明の正孔輸送材料を使用した有

機EL素子について述べる。

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(4)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、ポリカーボネート樹脂(PC-A)を3:2:5の比率でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで200cd/m²の発光が得られた。

【0048】実施例2~13

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表2に示した化合物をクロロホルムに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで表2に示した発光輝度を得た。

【0049】比較例1

正孔輸送材料として、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(化合物13)を使用する以外は、実施例2~13と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで表2に示した発光輝度を得た。

【0050】比較例2

正孔輸送材料として、N, N, N', N'-テトラ(4-メチルフェニル)-9, 10-ジアミノフェナントレン(化合物14)を使用する以外は、実施例2~13と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで表2に示した発光輝度を得た。

【0051】

【表2】

例	化合物	発光輝度 (cd/m ²)
実施例 2	(1)	450
実施例 3	(2)	390
実施例 4	(3)	410
実施例 5	(4)	400
実施例 6	(5)	390
実施例 7	(6)	470
実施例 8	(7)	510
実施例 9	(8)	410
実施例 10	(9)	440
実施例 11	(10)	400
実施例 12	(11)	460
実施例 13	(12)	510
比較例 1	(13)	250
比較例 2	(14)	260

実施例 14

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物 (10) を真空蒸着して膜厚 50 nm の正孔注入層を得た。次いで、トリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚 30 nm の発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して図 2 に示す有機 EL 素子を得た。発光層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧 5 V で約 400 cd/m^2 の発光が得られた。

【0052】実施例 15

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物 (3) を真空蒸着して、膜厚 20 nm の正孔注入層を得た。さらに、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚 30 nm の正孔輸送層を得た。次いで、トリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚 30 nm の発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧 5 V で約 350 cd/m^2 の発光が得られた。

【0053】実施例 16

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚 50 nm の正孔注入層を得た。次いで、トリス (8-ヒ

ドロキシキノリン) アルミニウム錯体と化合物 (2) を 3 : 1 の割合で真空蒸着して膜厚 50 nm の発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 で混合した合金で膜厚 150 nm の膜厚の電極を形成して図 2 に示す有機 EL 素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧 5 V で約 350 cd/m^2 の発光が得られた。

【0054】実施例 17

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物 (12) をクロロホルムに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚 50 nm の正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法によりトリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム錯体の膜厚 50 nm の発光層を作成し、さらに真空蒸着法により [2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール] の膜厚 20 nm の電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 で混合した合金で膜厚 150 nm の電極を形成して図 3 に示す有機 EL 素子を得た。この素子は、直流電圧 5 V で約 490 cd/m^2 の発光が得られた。

【0055】表 2 に示すように、本実施例の有機 EL 素子は低電圧で高輝度発光を示したが、比較例 1, 2 の有機 EL 素子は、およそ半分の発光輝度であった。また、全ての有機 EL 素子について、 1 mA/cm^2 で連続発光させたところ、本実施例の有機 EL 素子は 1000 時間以上安定な発光を観測することができたが、比較例 1, 2 の有機 EL 素子は 100 時間で初期発光輝度の半

分の輝度まで劣化した。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0056】次に本発明の正孔輸送材料を使用した電子写真感光体について述べる。

実施例 18

ε型銅フタロシアニン 4 g、化合物(4) 2 g、ポリエステル樹脂(バイロン 200:東洋防(株)製) 14 g をテトラヒドロフラン 80 g と共にボールミルで 5 時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、図 4 に示す膜厚 15 ミクロンの単層型電子写真感光体を作製した。

【0057】実施例 19

ジプロモアントアントロン 6 g、化合物(11) 2 g、ポリエステル樹脂(バイロン 200:東洋防(株)製) 12 g をテトラヒドロフラン 80 g と共にボールミルで 5 時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、図 4 に示す膜厚 15 ミクロンの単層型電子写真感光体を作製した。

【0058】実施例 20~31

τ型無金属フタロシアニン 2 g、ポリビニルブチラル樹脂(BH-3:積水化学(株)製) 2 g をテトラヒドロフラン 96 g と共にボールミルで 2 時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、膜厚 0.3 ミクロンの電荷発生層を作製した。次に表 3 に示した化合物 10 g、ポリカーボネート樹脂(L-1250:帝人化成(株)製) 10 g をジクロロメタン 80 g に溶解した。この塗液を電荷発生層上に塗工、乾燥して、膜厚 20 ミクロンの正孔輸送層を形成し、図 5 に示す積層型電子写真感光体を作製した。

【0059】比較例 3

正孔輸送材料として、N, N'-ジフェニル-N, N'-

(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(化合物 13)を使用する以外は、実施例 20~31 と同様の方法で積層型電子写真感光体を作製した。

【0060】比較例 4

正孔輸送材料として、N, N, N', N'-テトラ(4-メチルフェニル)-9, 10-ジアミノフェナントレン(化合物 14)を使用する以外は、実施例 20~31 と同様の方法で積層型電子写真感光体を作製した。

【0061】実施例 32

N, N'-ビス(2-カルボメトキシフェニル)-3, 4, 9, 10-ペリレンジカルボキシイミド 2 g、ポリビニルブチラル樹脂(BH-3:積水化学(株)製) 2 g をテトラヒドロフラン 96 g と共にボールミルで 2 時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、膜厚 0.3 ミクロンの電荷発生層を作製した。次に化合物(10) 10 g、ポリカーボネート樹脂(L-1250:帝人化成(株)製) 10 g をジクロロメタン 80 g に溶解した。この塗液を電荷発生層上に塗工、乾燥して、膜厚 20 ミクロンの正孔輸送層を形成し、図 5 に示す積層型電子写真感光体を作製した。

【0062】電子写真感光体の電子写真特性は以下の方法で測定した。静電複写紙試験装置(EPA-8100:川口電機製作所(株)製)により、スタティックモード 2、コロナ帯電は -5.2 (kV)、5 (lux) の白色光を照射して、初期表面電位(V₀)、V₀と 2 秒間暗所に放置した時の表面電位(V₂)の比(暗減衰率:DDR₂=V₂/V₀)、光露光後に帯電量が初期の 1/2 まで減少する時間から半減露光量感度(E_{1/2})および光露光 3 秒後の表面電位(VR₃)を調べた。実施例 18~32、比較例 3, 4 の電子写真感光体の電子写真特性を表 3 に示す。

【0063】

【表 3】

例	化合物	V_0 (-V)	DDR ₂ (%)	$E_{1/2}$ (lux·s)	VR ₂ (-V)
実施例 18	(4)	420	96	2.6	20
実施例 19	(11)	500	97	3.2	29
実施例 20	(1)	650	97	0.8	2
実施例 21	(2)	660	98	0.9	5
実施例 22	(3)	650	97	0.6	5
実施例 23	(4)	640	96	0.8	4
実施例 24	(5)	655	98	0.9	5
実施例 25	(6)	660	95	0.7	2
実施例 26	(7)	645	96	0.6	2
実施例 27	(8)	670	95	0.8	2
実施例 28	(9)	650	95	0.8	3
実施例 29	(10)	680	97	0.8	5
実施例 30	(11)	675	98	0.7	4
実施例 31	(12)	660	97	0.6	2
比較例 3	(13)	625	94	1.2	11
比較例 4	(14)	630	95	1.3	15
実施例 32	(10)	620	96	2.3	5

【0064】表3に示すように、本実施例の電子写真感光体は、高帯電性、高感度を示したが、比較例3、4の電子写真感光体は、帯電性、感度共に実施例より劣っていた。また、1万回以上繰り返して電子写真特性を測定したところ、本実施例の全ての電子写真感光体は、安定な表面電位および感度を示すことができた。

【0065】

【発明の効果】本発明により、優れた正孔輸送能力を有する化合物を得ることができた。本発明が提供した化合物は、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子および感度、正孔輸送特性、初期表面電位、暗減衰率等の初期電子写真特性に優れ、繰り返し使用に対する疲労も少ない電子写真感光体を得ることができた。又、本発明の正孔輸送材料は、有機溶剤に対する溶解性が大きいので、正孔輸送層を形成する際にも、均一な薄膜を得ることが可能となった。また、蒸着膜においても、薄膜形成後の薄膜の凝集を困難にするので、素子の劣化を防ぐことが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表

す断面図

【図2】実施例、比較例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図

【図3】実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図

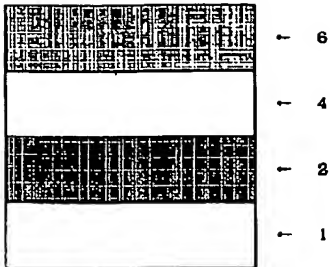
【図4】実施例で使用した電子写真感光体の概略構造を表す断面図

【図5】実施例、比較例で使用した電子写真感光体の概略構造を表す断面図

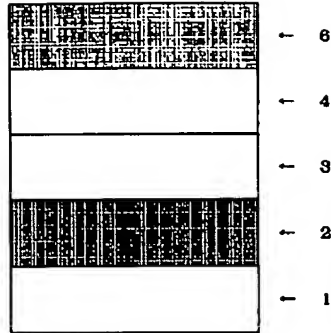
【符号の説明】

1. 基板
2. 電極A
3. 正孔注入層
4. 発光層
5. 電子注入層
6. 電極B
7. A1基板
8. 感光層
9. 電荷発生層
10. 正孔輸送層

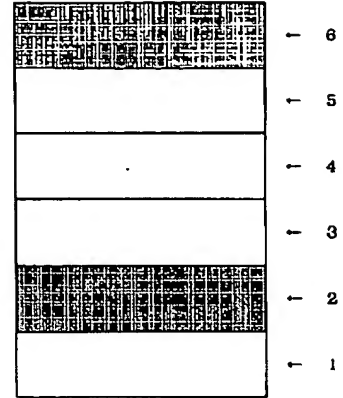
【図1】



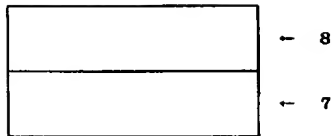
【図2】



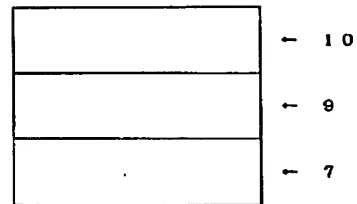
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 但
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 榎田 年男
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.